Chapitre XI

Réactivité des Amines

Plan :

I- Propriétés structurales 3

1- Géométrie 3

2- Propriétés physiques 4

a- Pouvoir rotatoire 4

b- Température d'ébullition 4

c- Solubilité dans l'eau 4

3- Relation structure-réactivité 5

a- Basicité de Brönsted 5

b- Amphotère acido-basique 7

c- Nucléophilie 7

d- Rupture de la liaison C-N 8

II- Réactivité des amines 9

1- Réactivité générale 9

a- Nucléophilie de l'azote 9

b- Liaison C-N 9

c- Liaison N-H 10

2- Formation d'amines 10

a- Substitution nucléophile sur les halogénures d'alkyle : synthèse d'Hoffmann 10

b- Synthèse de Gabriel : synthèse d'amine primaire 12

3- Acylation des amines : Formation d'amides 13

a- A partir d'acides carboxyliques 14

b- A partir de chlorure d'acyle ou d'anhydride d'acide carboxylique 14

c- A partir des esters 16

****

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

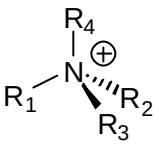
Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

Introduction :

Les amines, dérivant de l'ammoniac, NH_3, sont des composés présentant une liaison carbone-azote C-N. On distingue trois classes d'amines selon le degré de substitution de l'atome d'azote (contrairement aux alcools ou aux halogénures d'alkyles classés selon le degré de substitution du carbone) :

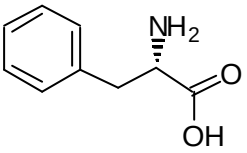
- amines primaires de structure R_1-NH_2 ;
- amines secondaires de structures R_1R_2NH ;
- amines tertiaires $R_1R_2R_3N$

L'atome d'azote peut être tétravalent, auquel cas il porte une charge positive. Il s'agit alors d'un ion ammonium :

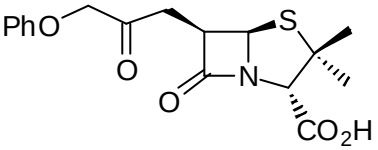


Un grand nombre de produits naturels présente une fonction amine. Ces composés sont facilement extraits (***extracteur de Soxlet*** ou extraction liquide-liquide) et trouvent de nombreux débouchés :

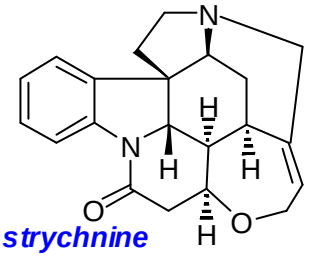
- thérapeutiques ou action sur le système nerveux central : ***acide α-amines, pénicilline, strychnine, morphine, cocaïne, caféïne…***
- industrielles : formation de nylon, de mousse polyuréthane ;



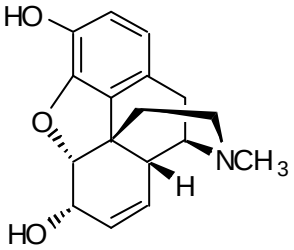
S-phénylalanine



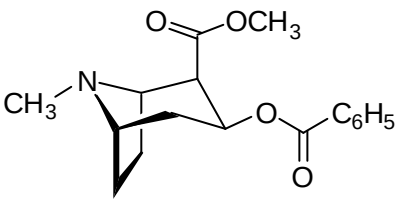
pénicilline



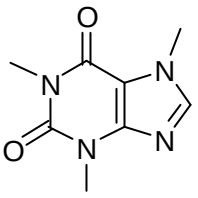
strychnine



morphine



cocaïne



caféïne

Les amines présentent, *via* l'atome d'azote, un site nucléophile (basique au sens de Lewis) et basique au sens de Brönsted. Elles sont donc utilisées en chimie organique en tant que base organique (pyridine, triéthylamine, aniline….) et en tant que nucléophile vis-à-vis :

- des halogénures d'alkyle : ***Synthèse d'Hoffmann d'amines*** ;
- des chlorure d'acyle et anhydride d'acide carboxylque : ***Préparation d'amides*** ;

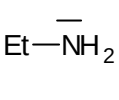
 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

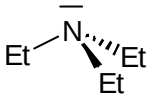
Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

- de l'ion nitrosyle ou nitrosium, NO^+ : Diazotation des amines suivie de réaction de type Sandmeyer ou couplage diazoïque (synthèse de colorant) essentiellement appliquée aux amines aromatiques (cf. ***Cours de Spéciale***).

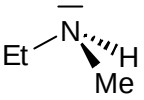
Il existe deux nomenclatures possibles pour nommer les amines primaires. On peut parler d'alkylamine ou alcanamine. On utilise en général le suffixe «amine » en utilisant les préfixes « di » ou «tri » dans le cas où le groupe alkyle est répété 2 ou 3 fois respectivement ; dans le cas d'amines dissymétriques, les substituants alkyles sont nommés dans l'ordre alphabétiques, précédés ou non de «N- » :



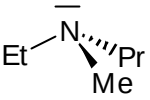
éthylamine
ou éthanamine



triéthylamine

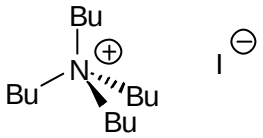


éthyl(méthyl)amine
N-méthyléthylamine
N-méthyléthanamine



éthyl(méthyl)propylamine
N-méthyl-N-éthylpropylamine
N-méthyl-N-éthylpropan-1-amine

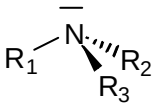
Pour les sels d'ammoniums, le nom de l'anion est suivi de celui du cation, en énonçant les différents substituants précédés des préfixes «di », « tri »…, puis directement d' »ammonium » : iodure de tétrabutylammonium, utilisé en tant qu'agent de transfert de phase, en catalyse :



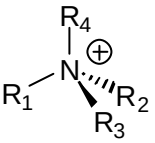
I- Propriétés structurales

1- Géométrie

La géométrie autour de l'azote (lorsque celui-ci est trivalent) est de type AX_3E c'est-à-dire pyramidale et de type AX_4, soit tétraédrique lorsque l'azote est tétravalent et donc portant une charge positive (ion ammonium) :



géométrie pyramidale



géométrie tétraédrique

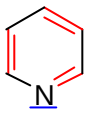
Les amines sont des composés polaires en raison de la géométrie pyramidale autour de l'azote et de la différence d'électronégativité entre le carbone et l'azote, respectivement 3,04 et 2,2 dans l'échelle de Pauling.

La pyridine peut être utilisée comme solvant polaire et en raison de ses propriétés basiques :

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.



C_5H_5N

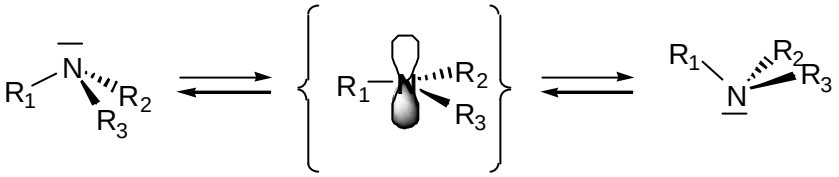
pyridine

En effet, le doublet non-liant porté par l'azote n'entre pas dans la conjugaison du cycle aromatique (3x2 doubles liaisons dans le cycle, soit 4n+2 électrons π, critère d'aromaticité vérfié). Lorsque la pyridine se protonne, elle reste aromatique, donc stable, d'où ses propriétés de base.

2- Propriétés physiques

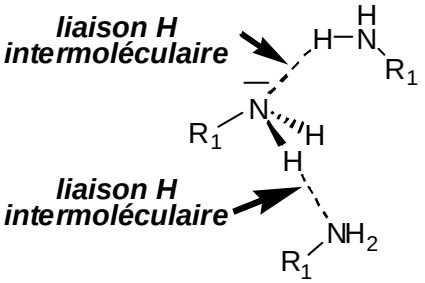
a- Pouvoir rotatoire

L'inversion est possible et souvent rapide à température usuelle (***inversion de Walden***). Les amines ne sont donc pas en général de chirales :



b- Température d'ébullition

Les amines présentent des températures d'ébullition beaucoup plus élevées que celles des alcanes mais plus faibles que celle des alcools homologue. Les amines sont en effet des composés polaires (interactions de Van der Walls, de type Keesom et Debye) et pouvant engager des liaisons hydrogène intermoléculaires (pour les amines primaires et secondaires) :



c- Solubilité dans l'eau

Les amines primaires ou secondaires présentent une partie hydrophile *via* l'atome d'azote, accepteur de liaisons hydrogène et donneur de liaisons hydrogène *via* l'hydrogène lié à l'azote. Cette partie hydrophile est masquée par la présence de groupe(s) alkyle(s), hydrophobe(s). Les amines sont donc d'autant plus solubles dans l'eau que la chaîne alkyle est petite. La solubilité diminue lorsque le caractère hydrophobe des chaînes alkyles augmentent.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

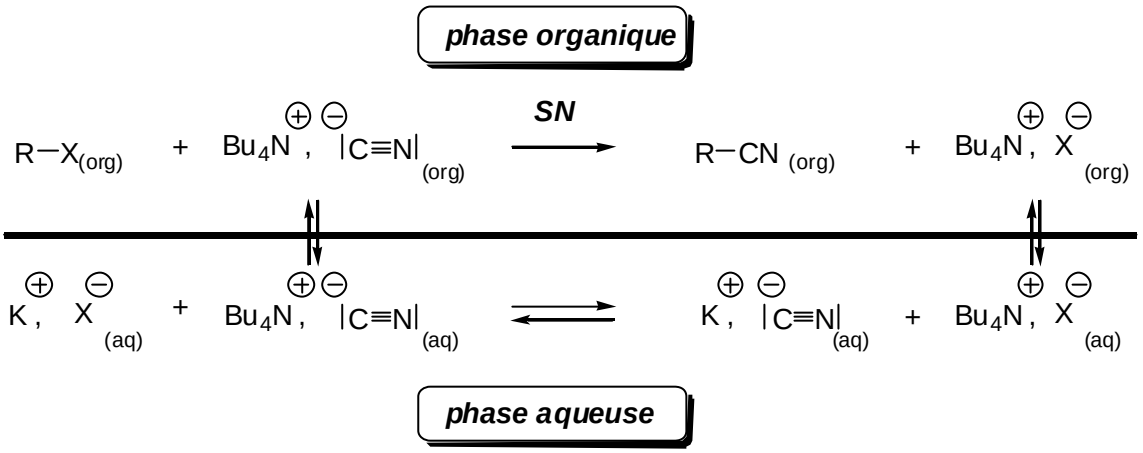
Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

Cette solubilité augmente en milieu acide, puisque les amines, quelque soit leur classe, sont des bases de Brönsted : l'ion ammonium, chargé positivement, devient beaucoup plus soluble dans l'eau :

$$R_1R_2R_3N + H^+ \rightarrow R_1R_2R_3NH^+$$

Réaction acido-basique

Noter que les ammoniums quaternaires sont lipophiles par la présence des chaînes alkyles et hydrophiles par la charge positive. Ils sont utilisés en tant qu'agent de transfert de phase, lorsqu'on souhaite faire réagir deux réactifs, solubles dans deux milieux non miscibles, tels qu'un halogénure d'alkyle, soluble dans un solvant organique, et le cyanure de potassium, soluble dans l'eau :



Exemples de catalyse par transfert de phase

3- Relation structure-réactivité

Les amines sont classées (comme pour les alcools) dans les bases de Lewis et bases de Brönsted de part la présence du doublet non-liant porté par l'atome d'azote. Leur acide conjugué est un ion ammonium. Il s'agit (comme pour les alcools) d'acide indifférent dans l'eau (cas uniquement de l'ammoniac, amines primaires ou secondaires), leur base conjuguée (ion amidure, NH_2^-, RNH^- ou R_2N^-) sont des bases très fortes. Il s'agit donc d'amphotère acido-basique.

a- Basicité de Brönsted

Le pKa du couple ammonium/amine est en général entre 9 et 10. Il s'agit donc de bases faibles dans l'eau (alors que les alcools sont des bases indifférentes puisque le pKa du couple ion alkyloxonium/alcool est négatif).

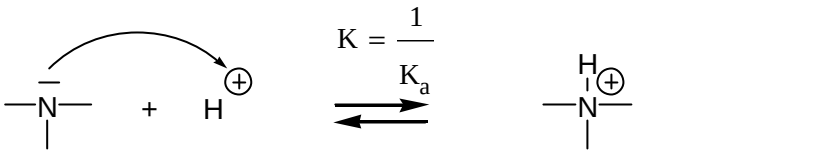
On observe des différences de pKa selon la classe de l'amine et l'état physique. En effet, en phase gaz, une amine tertiaire R_3N est généralement plus basique, qu'une amine secondaire R_2NH, elle-même plus basique qu'une amine primaire RNH_2, cette dernière étant plus basique que l'ammoniac NH_3 (le pKa du couple ion ammonium/amine diminue donc en phase gaz d'une amine tertiaire à l'ammoniac).

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.

L'interprétation est simple : l'ion ammonium est d'autant plus stable, donc d'autant plus facilement formé, que la charge positive est porté par un azote substitué par un maximum de groupes alkyles à effet électrodonneur, donc atténuant cette même charge. Si l'acide conjugué se forme facilement, la base est forte, elle capte facilement un proton, le pKa est élevé…



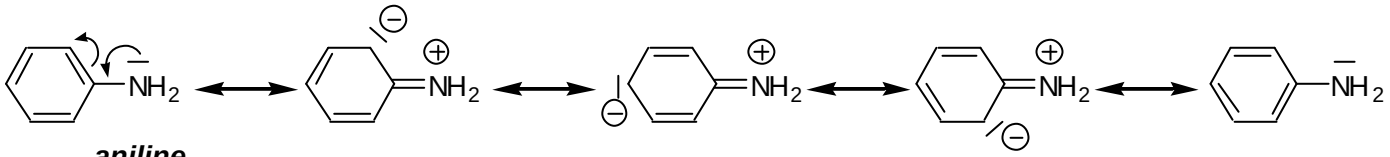
Basicité des amines

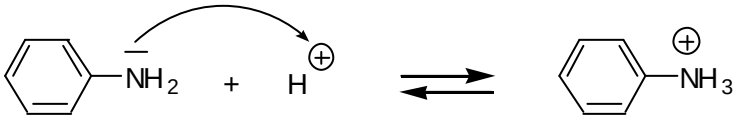
Il faut cependant noter, qu'en solution aqueuse, l'étude du pKa du couple ammonium/amine montre que l'amine de classe secondaire est la plus basique, c'est-à-dire de pKa le plus élevée. L'interprétation basée sur la solvatation de l'ion ammonium en solution aqueuse est hors programme.

Amines	CH_3NH_2	$(CH_3)_2NH$	$(CH_3)_3N$
pKa	10,66	10,73	9,81

Exemples de pKa d'amines dans l'eau à 298 K

Le cas de l'aniline est particulier (comme celui du phénol pour un alcool). L'aniline a un pKa pariculier faible (pKa du couple ion anilium $PhNH_3^+$/aniline $PhNH_2$ de 4,6).
En effet, le doublet non-liant porté par l'azote entre en conjugaison avec les doublets π du noyau aromatique. Lors de la protonation, il y a perte de cette conjugaison, donc de cette stabilité. L'aniline se protonne donc difficilement :





Faible basicité de l'aniline

 © EduKlub S.A.

Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 16 pages.